



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433 6461

(11)

203 735

Int.Cl.<sup>2</sup>

3(51) C 08 G 65/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G 2362 315

(22) 24.12.81

(44) 02.11.83

(71) ADW DER DDR, DD.

(72) BEHRENDT, GERHARD, DR. RER. NAT., DIPL. CHEM., WAGNER, GUENTER, DR. SC. NAT., DIPL. CHEM., ANDERS, PETER, DIPL. ING., DD.

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZIF ORGAN. CHEMIE BfPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Polyepoxidharze verwendet werden können. Erfindungsgemäß wird ein lebendes Prepolymers, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen umgesetzt. Vorteilhaft erfolgt dies in einem Schlangenreaktor mit mehreren Einspeisungsöffnungen, der am Anfang der Schlange mit einer Dosierpumpe und am Ende der Schlange mit einer Drosselvorrichtung ausgestattet ist. Die Oxiranverbindung wird vorteilhafterweise im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Polymeren eingebracht, wobei der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigen soll. Die Erfindung kann insbesondere in der chemischen Industrie Anwendung finden.



## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, gekennzeichnet dadurch, daß ein lebendes Prepolymere, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere aus Propylenoxid, einem Diol oder Triol oder einem Gemisch davon und einer Doppelmetallcyanidkomplexverbindung hergestellt worden ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere in einem Schlangenreaktor, welcher mit 1 bis 15 Einspeisungen und einer Drosselvorrichtung am Ende versehen ist, über eine Dosierpumpe, die den Einlaßstutzen am Anfang der Schlange sperrt, eingebracht wird, danach die monomere Oxiranverbindung über eine Einspeisungsöffnung im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren mit solcher Geschwindigkeit eingebracht wird, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt, gegebenenfalls weitere Oxiranverbindungen über andere Einspeisungen zugeführt werden und nach erfolgter Polymerisation das Reaktionsprodukt über die Drosselvorrichtung mit einer die Molmasse bestimmenden Geschwindigkeit ausgetragen wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß durch ständige Messung der Dichte Abweichungen vom vorgegebenen Standard der Molmasse der Polyetheralkohole festgestellt werden und danach die Geschwindigkeit des Austrags an Reaktionsprodukt gesteuert wird.



**Titel der Erfindung**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Epoxidharze verwendet werden können.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind bekannt. Diese Verfahren gehen im allgemeinen von einem Startergemisch mit alkalischen Katalysatoren oder von bereits teilweise mit Alkylenoxiden umgesetzten Starter-Alkali-Gemischen aus. So wird beispielsweise in der DE-PS 12 55 653 ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, nach dem die Herstellung von Polyglykolen aus Diolen, starken Alkalien und Epoxidverbindungen bei 170 bis 230 °C innerhalb von 15 bis 80 Sekunden erfolgt. Ein ähnliches Verfahren gemäß DE-OS 23 58 874 arbeitet in einem Temperaturbereich von 190 bis 290 °C. Die Herstellung von Glykolen wird in der DE-OS 26 28 778, von Polyethylenglykolen oder Monoethern der Glykole in der DE-AS 11 17 121 beschrieben. Die Umsetzung



von Alkylperoxidgemischen an polyfunktionellen Startern kann nach einem anionischen Verfahren gemäß US-PS 2 988 572 in einem Schlangenreaktor erfolgen. Weitere Verfahren werden in der GB-PS 1 079 304 und FR-PS 1 382 326, nach letzterem entstehen hochfunktionelle, kurzkettige Polyetheralkohole, aufgezeigt.

Gemäß DD-WP 142 809 und 106 823 sind zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch anionische Verfahren lange Rohrreaktoren erforderlich. Auch in der DE-OS 29 00 167 und in der Patentanmeldung DD-WP C 08 G/225 535 sind entsprechende Verfahren beschrieben. In der US-PS 3 050 511 wird die Herstellung von Block-Copolymeren durch Addition von Epoxidverbindungen an "lebende Anionen" dargestellt.

Dieses Verfahren ist gemeinsam, daß es sich stets um eine anionische Polymerisation handelt, das bedeutet, daß die in der ersten Reaktionsphase entstehende Wärmemenge größer als die zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur notwendige ist und in der zweiten Reaktionsphase eine Wärmezufuhr erforderlich wird, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu sichern.

Weiterhin ist bei einem anionisch katalysierten Verfahren eine gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit nicht problemlos erreichbar. Es werden deshalb zur Verbesserung der Verfahrensdurchführung lange und folglich ökonomisch aufwendige Reaktoren eingesetzt.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist auch, daß die vorgeschlagenen Startergemische nicht lagerstabil und sehr empfindlich gegen geringe Feuchtigkeitsaufnahme aus der Atmosphäre sind.

Zugleich darf wegen eines möglichen ungünstigen Temperaturprofils der Reaktordurchmesser etwa 20 bis 25 cm nicht übersteigen, so daß damit der Durchsatz beziehungsweise die Ausbeute begrenzt wird. Dabei ist die Herstellung von Block-Copolymeren an die Notwendigkeit vieler Eingriffe gebunden.



Hinzu kommt, daß bei relativ hohen Temperaturen gearbeitet wird, was Nebenreaktionen begünstigt und damit zu erheblicher Unreinlichkeit der Reaktionsprodukte führt (siehe z. B. H. Becker, Vortrag auf dem Kolloquium "Ionische Polymerisation" Berlin, Dezember 1980, Stolarzewicz, Becker, Wagner, Acta Polym. 32 (8), 483 (1981); 32 (12), 764 (1981) und 33 (1), 34 (1982)).

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein technisch einfach zu realisierendes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von einheitlichen Polyetheralkoholen zu entwickeln.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß ein lebendes Prepolymer, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.

Hierbei werden die Funktionalität des entstehenden Polyetheralkohols nur durch die Funktionalität des lebenden Prepolymeren und die Molmasse durch die Verweilzeit im Reaktor, durch die Reaktionstemperatur und die Geschwindigkeit der Einspeisung der monomeren Reaktionskomponente bestimmt.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Schlangenreaktoren mit einem Rohrdurchmesser von 0,5 bis 50 mm mit mindestens einer Einspeisung für das Monomere. Dieses wird bevorzugt im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren in den Reaktor eingebracht. Das Ende des Reaktors ist derart ausgebildet, daß durch eine Drosselvorrichtung die Entnahme des fertigen Polymerisats mit einer die Molmasse



bestimmenden Geschwindigkeit erfolgen kann. Weiter Beispiele für Rohrreaktoren sind röhrenförmige Reaktoren mit einer Länge von 5 bis 100 m, welche auch in mehreren Lagen verwendet werden können und die dann in jeder Lage mindestens eine Einspeisung für Monomere aufweisen. Auch Perkolatoren sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbar, wobei auch hier das Monomere bevorzugt im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymers eingespeist wird.

Die bei der Polymerisation entstehende Wärme kann für andere Reaktionen genutzt werden. Vorteilhaft ist es deshalb, die Polymerisationsreaktoren als Heizschlange in einem zweiten Reaktor auszubilden, in welchem eine Reaktion bei einer Temperatur zwischen 20 und 140 °C durchgeführt werden soll.

Das als Ausgangsprodukt verwendete lebende Prepolymere ist nach dem Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme (Patentanmeldung WP C 08 G/236230/7) erhältlich. Danach wird zuerst aus einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator, beispielsweise eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung, und einer Oxiranverbindung, bevorzugt wird Propylenoxid eingesetzt, ein Reaktionsgemisch hergestellt, welchem man nach der Initiierungsphase eine Mischung aus einem hydroxylgruppenhaltigen Starter und aus weiteren Anteilen einer oder mehrerer Oxiranverbindungen zufügt, wobei die Temperatur 120 °C nicht übersteigen soll. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein lagerstabiles, polymerisationsfähiges Polyetherol vor, welches in dieser Form direkt für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbar ist.

Als monomere Oxiranverbindung sind niedere Alkylenoxide wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, ferner Butadienoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Alkylglycidether, Alkenylglycidether und Glycidol geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß zur Aufrechterhaltung der Reaktion in der Regel keine Wärmezuführung notwendig ist und daß während der Reaktionsdauer die



Oxirenverbindung gleichmäßig zugegeben werden kann, unabhängig von der Molmasse des Endproduktes und ohne die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf des Verfahrens wesentlich zu verändern.

#### Ausführungsbeispiel

Der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Schlangenreaktor, der sich in einem Rührkessel befindet, besteht aus einem 126 m langen Rohr von 6 mm Innendurchmesser. Der Durchmesser der Schlange beträgt 83 cm. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Einlaßstutzen, der durch eine Kolbenpumpe gespeist wird. Es befinden sich zwei weitere Einspeisungen am Reaktor, und zwar die erste in der 10. Mündung (nach 27,5 m Rohrlänge) und die zweite in der 40. Mündung (d. h. nach 110 m Rohrlänge). Am Ende der Schlange befindet sich ein automatisch gesteuertes Magnetventil, mit dem der Austrag gesteuert wird. Durch die Dosierpumpe wird das lebende Startergemisch, hergestellt aus Propylenoxid, Zinkhexacyanocobaltat-äthylenglykoldimethylether und Dipropylenglykol im Verhältnis der Masseanteile wie 500 : 12,3 : 800, mit einer Geschwindigkeit von 20 g/min eingespeist. Gleichzeitig wird durch die obere Einspeisung so viel Propylenoxid hinzugefügt, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt. Sobald das Reaktionsgemisch die zweite Einspeisung passiert hat, wird über diese ebenfalls Propylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit eingespeist, daß die Molmasse des Endproduktes 2200 beträgt. Das wird erreicht, indem die erste Einspeisung mit 75 g Propylenoxid/min und die zweite mit 105 g Propylenoxid/min arbeitet. Der Austrag an Polypropylenglykol beträgt  $200 \pm 10$  ml/min. Das Produkt ist leicht opak und hat folgende Eigenschaften:

OH-Zahl:	51,1	Laurezahl	= 0,012
Jod-Zahl:	0,12	Viskosität	= 542 mPa·s
pH-Wert:	6,83	Molmasse (PMA)	= 2100





**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**203 734**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 08 G 65/10  
C 08 G 65/12

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2362 307

(22) 24.12.81

(44) 02.11.83

(71) ADW DER DDR; DD;

(72) BEHRENDT, GERHARD, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.;

(72) SCHIMPFLE, HANS U., DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; WAGNER, GUENTER, DR. SC. NAT., DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZI F. ORGAN. CHEMIE BFPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG LEBENDER POLYETHERALKOHOL-STAEMME**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lebender Prepolymere aus einer Oxiranverbindung, einem Starter mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator der Klasse metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren, beispielsweise Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen. Erfindungsgemäß wird durch Zugabe des Katalysators zur Oxiranverbindung ein Reaktionsgemisch hergestellt, welchem nach der Initiierungsphase eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugefügt und dabei die Temperatur auf 40 bis 120°C gehalten wird. Als Oxiranverbindung wird bevorzugt Propylenoxid eingesetzt. Aus diesen lebenden Stämmen sind hochmolekulare Polyetheralkohole herstellbar, welche als Ausgangsprodukt für Polyurethane große Bedeutung besitzen.



236230 7

#### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme aus einem Alkylenoxid, einem Startermolekül mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator der Klasse metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren, beispielsweise Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen.

Aus diesen lebenden Stämmen sind hochmolekulare Polyetheralkohole herstellbar, welche als Ausgangsprodukte für Polyurethane große Bedeutung besitzen.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der CA-PS 733 600 (analog US-PS 3 404 109) ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherdiolen unter Verwendung von Wasser als Starter bekannt, wobei die Hydroxylfunktionalität annähernd 2 beträgt. Als Katalysatoren werden Doppelmetallcyanid-Komplexe verwendet.

Nachteil dieses Verfahrens ist, daß lange Reaktionszeiten erforderlich sind, eine breite Molmassenverteilung auftritt und ausschließlich Diole hergestellt werden können.

24. DEZ 1961 \* 980187

Die Herstellung von Polyetheralkoholen der Molmasse 300 bis 150 000 mittels metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren ist in dem US-PS 3 829 505 beschrieben. Ausgehend von einer Oxiranverbindung, einem Starter und dem Katalysator wird in einem gemeinsamen Ansatz die Polymerisation durchgängig bis zum Endprodukt geführt. Auch bei diesem Verfahren stehen die langen Reaktionszeiten einer breiten Anwendung entgegen.

Aus dem DD-WP 148 957 ist ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyetheralkohole bekannt, die eine enge Molmassenverteilung besitzen und nur sehr geringe Strukturdefekte aufweisen. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Metallsalzen der Hexacyanoiridium-III-säure in zwei eng miteinander verknüpften Verfahrensstufen bis zum Endprodukt. Aufgrund dieser Verfahrensgestaltung ist nur eine diskontinuierliche Arbeitsweise bei der großtechnischen Polyetheralkoholherstellung durchführbar.

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, Prepolymere aus oligomeren Alkylenoxiden relativ niedriger Molmasse herzustellen, die über längere Zeit aktiv bleiben und ohne weitere Aktivierung bei Umgebungstemperatur durch einfache Zugabe von weiteren Oxiranverbindungen wieder gestartet und zu Polyetheralkoholen höherer Molmasse und enger Molmassenverteilung weiterverarbeitet werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht, indem erfindungsgemäß aus einer Oxiranverbindung und einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator bei Umgebungstemperatur ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, welches sich je nach Aktivität des Polymerisationskatalysators rapide auf eine Temperatur von 40 bis 120 °C erwärmt, und dann diesem erwärmten Reaktionsgemisch eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugegeben wird, und zwar derart, daß die

Temperatur dabei auf 40 bis 120 °C erhalten bleibt.

Das wesentlichste Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der lebenden Polymeren besteht darin, mit einer geeigneten Oxiranverbindung und einem geeigneten Katalysator ein Startergemisch herzustellen und in die anspringende Reaktion, d. h. während eines rapiden Temperaturanstiegs des Reaktionsgemisches, eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zuzugeben. Dadurch erfolgt eine augenblickliche Einbeziehung des Starters in die Reaktion und kein Abbruch derselben.

Als Oxiranverbindung wird vorteilhaft Propylenoxid verwendet. Es sind jedoch auch andere Verbindungen wie Ethylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Allylglycidether, 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propandiglycidether oder Styroloxid geeignet, die in reiner Form oder im Gemisch einsetzbar sind.

Geeignete Starter sind Methanol, Ethanol, Propanol, Hexanol, Stearylalkohol, Phenol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, niedere Homo- oder Copolymere der Alkylenoxide, Glycerin, Glycerin-Ethylenoxidether, Glycerin-Propylenoxidether, Pentaerythrit, Pentaerythritether, Xylit, Sorbit und Saccharose.

Geeignete Polymerisationskatalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel



wobei  $\text{Me}^{\text{A}}$  ein zweiwertiges Metall wie  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  oder  $\text{Fe}^{\text{II}}$

$\text{Me}^{\text{B}}$  ein höherwertiges Metall wie  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{W}^{\text{V}}$  oder  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,

a eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 je nach Wertigkeit des Metallcyanidkomplexes,

b eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 zur Äquivalenz der Wertigkeit des Metallcyanidkomplexes,

- c in Zahl zwischen 0,1 und 4,8,
- d ein Zahl zwisch n 0,2 und 2,6 und
- e ine Zahl zwisch n 0,1 und 5,9

bedeuten.

Als Ligand sind vorzugsweise Alkohole, Ether, Ester, Ketone oder Amide geeignet.

Die Herstellung der Polymerisationskatalysatoren ist bekannt; sie kann beispielsweise nach US-PS 3 427 256, 3 427 334 oder 3 427 335 erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine unkomplizierte, ökonomische sowie energiesparende Methode zur Herstellung lebender Prepolymerer und weist den Vorteil einer kurzen Initiierungsphase sowie der unproblematischen Einstellung der mittleren Molmasse und Hydroxylfunktionalität auf. Mittels der lebenden Prepolymeren sind Voraussetzungen zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen geschaffen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Es wird ein lebender Stamm für die Herstellung von Polyetherdiolen hergestellt:

In einem 1 l-Sulfierkolben werden 200 g Propylenoxid und 6 g Zinkhexacyanoferrat-III-ethylenglykoldimethylether unter Stickstoff und automatischer Temperaturregistrierung gerührt. Nach 23 Minuten steigt die Temperatur zunächst langsam, dann sehr schnell an. Wenn die Temperatur 80 °C erreicht hat (nach 26,5 min), wird in das Reaktionsgemisch ein Gemisch aus 400 g Dipropylenglykol und 300 g Propylenoxid mit einer derartigen Geschwindigkeit eindosiert, daß die Temperatur zwischen 80 bis 100 °C gehalten wird. Nach 25 Minuten ist die Zugabe beendet. Danach werden noch weitere 100 g Propylenoxid in etwa 10 Minuten zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit ist der Stamm mit einer Funktionalität 2 und einer mittleren Molmasse 335 zur weiteren Verwendung bereit.

Zur Kontroll werden 33,5 g des Stammes innerhalb von 2,5 Stunden bei 80 °C mit 175 g Propylenoxid umgesetzt. Man erhält ein Polypropylenglykol der mittleren Molmasse 2000.

Die Reaktion wird mit dem gleichen Stamm nach einem Monat wiederholt. Diese Reaktion verläuft analog, und die Propylenoxidaufnahme ist bei 80 °C in 2 Stunden 20 Minuten beendet. Das entstandene Polypropylenglykol unterscheidet sich nach Analysendaten und GPC nicht von dem vorhergehenden.

#### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 ein lebender Stamm hergestellt, der als Ausgangsprodukt für die kontinuierliche Herstellung eines trifunktionellen Polyetheralkohols dient. Dazu werden in einen 6 l-Sulfierkolben mit automatischer Temperaturregistrierung, Rückfluß-Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter unter Rühren bei 40 °C 600 g Propylenoxid und 18,6 g Zinkhexacyanoferrat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator gegeben. Nach 9 Minuten steigt die Temperatur langsam an und erreicht nach 10,5 Minuten 85 °C. Zu diesem Zeitpunkt wird aus dem Tropftrichter ein Gemisch aus 2800 g eines Glycerin-Propylenoxidethers der Molmasse 400 (Hydroxylzahl 135) und 1600 g Propylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit zudosiert, daß die Temperatur 100 °C nicht überschritten wird. Die Zugabe nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Danach liegen 5000 g eines lebenden Stammes mit der mittleren Molmasse von etwa 700 vor. Zu diesem Stamm wird anschließend ein Gemisch aus 300 g Propylenoxid und 500 g Ethylenoxid zudosiert. Nach etwa 45 Minuten ist diese Menge aufgenommen, und der lebende Stamm hat jetzt eine mittlere Molmasse von 830.

## Beispiel 3

Es wird in Analogie zu Beispiel 2 in der gleichen Apparatur ein lebender Stamm mit folgender Zusammensetzung hergestellt (Temperatur 80 °C):

Propylenoxid	100 g
Epichlorhydrin	250 g
Zinkhexacyanoferrat-III- ethylenglykoldimethylether	22,75 g.

dazu nach 32 Minuten bei 85 °C

Hexandiol	1180 g
Epichlorhydrin	2570 g.

Nach 4 Stunden ist die Aufnahme beendet. Danach wird ein Gemisch aus 430 g Ethylenoxid und 1070 g Epichlorhydrin innerhalb von 2 Stunden hinzugefügt. Man erhält 5600 g eines lebenden, chlorhaltigen, difunktionellen Stammes mit einer durchschnittlichen Molmasse von 560.

56 g dieses Produktes werden nach 14 Tagen mit 144 g Epichlorhydrin zu einem chlorhaltigen Polyetherdiol der Molmasse 2000 umgesetzt. Die Umsetzung beansprucht bei 93 °C 4,5 Stunden.

## Beispiel 4

Es wird ein lebender Stamm in einem 2,5 l-Sulfierkolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockeneis, Tropftrichter mit Kühlfinger und automatischer Temperaturregistrierung hergestellt. Dazu werden 50 g Propylenoxid, 100 g Ethylenoxid und 11,85 g Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator gegeben, auf 45 °C erwärmt und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach 32 Minuten steigt die Temperatur an und hat nach 35 Minuten 82 °C erreicht. Bei dieser Temperatur werden bei 80 bis 100 °C 620 g Ethylen glykol, 630 g Ethylenoxid und 520 g Propylenoxid innerhalb von 4 Stunden hinzugefügt. Danach werden noch 300 g Propylenoxid zugegeben zu einer Gesamtmasse von 2230 g.

Die mittler Molmass beträgt 225. Der Stamm ist mind stens  
inen Monat beständig.

Nach einem Monat werd n zu 225 g des Stammes 1600 g Propylen-  
oxid gegeben. Die Reaktion dauert bei 80 bis 90 °C 2 Stund n.  
Danach werden zu dem Polyetherdiol 8 g metallisches Kalium  
gegeben und unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Lösung  
werden noch 480 g Ethylenoxid bei 100 bis 110 °C innerhalb  
von 3 Stunden zugegeben, eine Stunde nachgerührt und bei  
80 °C mit 10 %iger Salzsäure auf den pH-Wert 4,0 eingestellt.  
Nach Entwässerung, Absaugen von ausgefallenem KCl und Fein-  
trocknung erhält man das Blockcopolymere Polyetherdiol mit  
einem Ethylenoxidgehalt von 21,7 % mit einem inneren und  
einem endständigen Ethylenoxidblock, mit einer mittleren  
Molmasse von 2275, einer Hydroxylzahl von 49,0, einer Jod-  
zahl von 0,22 und einem pH-Wert von 5,3.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung lebender Polytheralkhol-Stämme aus einer Oxiranverbindung, in einem Starter mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator, gekennzeichnet dadurch, daß aus der Oxiranverbindung und einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator bei Umgebungstemperatur ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, welches sich je nach Aktivität des Polymerisationskatalysators rapide auf eine Temperatur von 40 bis 120 °C erwärmt, und dann diesem erwärmten Reaktionsgemisch eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugegeben wird, und zwar derart, daß die Temperatur dabei auf 40 bis 120 °C erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Oxiranverbindung insbesondere Propylenoxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Mischung aus Starter und Oxiranverbindung ein Gemisch aus einem niedermolekularen Trishydroxyether des Glycerins und Propylenoxid im Mol-Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 1 verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als metallisch-koordinativ wirkender Polymerisationskatalysator Zinkhexacyanocobaltat-III-ethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoiradat-III-ethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoiradat-III-diethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoferrat-III-ethylenglykoldimethylether oder Zinkhexacyanoferrat-III-diethylenglykoldimethylether verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß Dipropylenglykol und Propylenoxid eingesetzt werden.